

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-61848

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 26/16 26/06				
C 0 8 F 220/36 299/06	MMW MR X			
C 0 8 L 57/00	LMH			

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平6-82203

(22)出願日 平成6年(1994)3月28日

(31)優先権主張番号 特願平5-172353

(32)優先日 平5(1993)6月17日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000210654

竹本油脂株式会社

愛知県蒲郡市港町2番5号

(72)発明者 大濱 嘉彦

神奈川県横浜市港北区日吉2丁目14番10-402号

(72)発明者 出村 克宣

福島県郡山市大町2丁目20番1-401

(72)発明者 松枝 弘一

愛知県渥美郡田原町大字六連字新浜1番地119

(74)代理人 弁理士 入山 宏正

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物

(57)【要約】 (修正有)

【目的】本発明は常温で固化物や沈殿物を生じない、安定性の優れた重合性液状樹脂を結合材として含有する作業性や施工性の優れたポリマーモルタル又はコンクリート組成物を提供するものである。

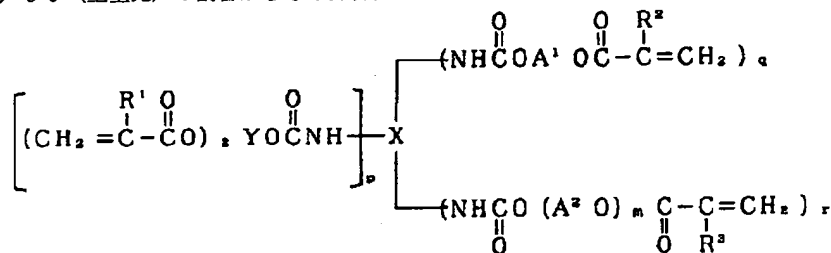
【構成】結合材、無機粉状充填材及び骨材を含有して成る硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物であって、該結合材が不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなり且つ該不飽和ウレタン/該ビニル単量体=90/10~10/90(重量比)の割合からなる重合性液状樹脂であり、該無機粉状充填材及び該骨材がその合計量として該結合材100重量部当たり300~1150重量部の割合で含有されて成るものであることを特徴としている。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結合材、無機粉状充填材及び骨材を含有して成る硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物であって、該結合材が下記の式1で示される不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなり且つ該不飽和ウレタン／該ビニル単量体＝90／10～10／90（重量比）の割合からなる重合性\*



【式1において、

X：ポリイソシアネートからイソシアネート基を除いた残基

Y：3価のアルコールから水酸基を除いた残基

A<sup>1</sup>：炭素数2～6のアルキレン基

A<sup>2</sup>：炭素数2～4のアルキレン基

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>：H又はCH<sub>3</sub>

p, q, r：p, rは同時に0とはならない0～2の整数であり、qは1～3の整数であって、且つ2 ≤ p + q + r ≤ 4を満足するもの

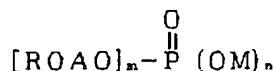
m：2～5の整数

【請求項2】 不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体が、メチルメタクリレート、アルカンの炭素数が2～6のアルカンジオールジ（メタ）アクリレート、アルカンの炭素数が3～6のアルカントリオールトリ（メタ）アクリレート及びビニル芳香族炭化水素から選ばれる1種又は2種以上のビニル単量体である請求項1記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項3】 結合材と無機粉状充填材との割合が結合材／無機粉状充填材＝3／1～1／3（重量比）である請求項1又は2記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項4】 更に粘度低下剤として、下記の式2で示されるアニオン性高分子界面活性剤を、無機粉状充填材及び骨材の合計量100重量部当たり0.001～5重量部の割合で含有する請求項1、2又は3記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【式2】



【式2において、

R：炭素数1～6のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基及び炭素数1～4のアルキル基で置換されたフェニル基から選ばれる炭化水素基

\*液状樹脂であり、該無機粉状充填材及び該骨材がその合計量として該結合材100重量部当たり300～1150重量部の割合で含有されて成るものであることを特徴とする硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【式1】

A：オキシアルキレン単位の繰返し数が5～100のポリエーテルジオールから水酸基を除いた残基であって、該オキシアルキレン単位がオキシプロピレン単位のみ又は50モル％以上のオキシプロピレン単位と50モル％以下のオキシエチレン単位との双方からなるものである残基

M：H又は1価の塩基

m, n：1又は2であって、且つm + n = 3を満足するもの

【請求項5】 更に硬化収縮低減剤として、ポリアルキル（メタ）アクリレート、飽和脂肪族ポリエステル、ビニル芳香族炭化水素重合体及びビニル芳香族炭化水素を単量体成分とするビニル共重合体から選ばれる1種又は2種以上の熱可塑性高分子を、結合材100重量部当たり1～50重量部の割合で含有する請求項1、2、3又は4記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項6】 熱可塑性高分子がアルキル基の炭素数が1～8のポリアルキル（メタ）アクリレートである請求項5記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項7】 無機粉状充填材が水酸化アルミニウムであり、該水酸化アルミニウムを結合材100重量部当たり100～300重量部の割合で含有して、更に無機繊維及び金属繊維から選ばれる1種又は2種以上の補強用繊維を全体中1～20容量％の割合で含有する請求項1、2、3、4、5又は6記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項8】 更に難燃剤として、リン化合物を、リン原子として結合材100重量部当たり1～50重量部の割合で含有する請求項7記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物。

【請求項9】 請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物を硬化して得られる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は硬化性ポリマーモルタル又はコンクリート組成物（以下、ポリマーモルタル・コンクリート組成物という）、並びにこれらを硬化して得られる硬化物に関する。結合材としてラジカル重合性のモノマーやマクロマーを含有する重合性液状樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物が広く利用されている。例えば代表的な重合性液状樹脂である不飽和ポリエステル樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物が塗床材、舗装材、プレキャスト製品等の建設材料に使用されている。本発明は結合材として特定構造の不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなる重合性液状樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリマーモルタル・コンクリート組成物としては、いずれも結合材として、不飽和ポリエステル樹脂を用いたもの（特公昭62-12934、特公昭62-143916）、ポリイソシアネートとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとから得られる不飽和ウレタンを含有する重合性液状樹脂を用いたもの（特開昭54-33585、特開昭54-36392、特開昭54-36390）、多価アルコールの（メタ）アクリル酸部分エステルと他のビニル単量体とを含有する重合性液状樹脂を用いたもの（特公平1-30777、特公平3-3623）等が提案されている。

【0003】ところが上記従来のポリマーモルタル・コンクリート組成物には次のような欠点がある。

1) 結合材として不飽和ポリエステル樹脂を用いたものは、これに無機粉状充填材や骨材を調合すると、粘性が高くなり、流動性の良いものが得られない。また硬化に長時間を要し、作業性、施工性が劣る。

2) 結合材として多価アルコールの（メタ）アクリル酸部分エステルと他のビニル単量体とを含有する重合性液\*

\* 状樹脂や前記した不飽和ポリエステル樹脂を用いたものは、水と長時間接触すると、強度が低下し、耐水性の優れた硬化物が得られない。

3) 結合材としてポリイソシアネートとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとから得られる不飽和ウレタンを含有する重合性液状樹脂を用いたものは、融点が高いため、常温以下の温度で固化したり、また沈殿物を生じたりして、作業性、施工性に制約がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来のポリマーモルタル・コンクリート組成物における上記1)～3)の欠点である。

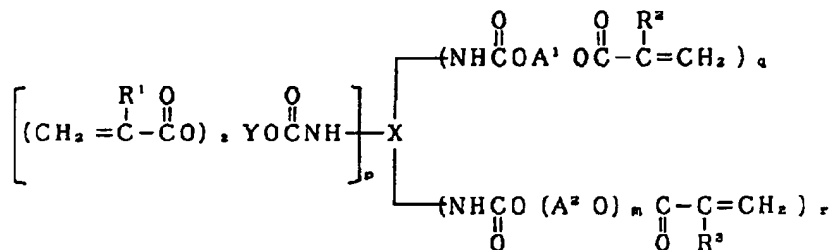
【0005】

【課題を解決するための手段】しかし本発明者らは、上記課題を解決するべく、結合材として不飽和ウレタンを含有する重合性液状樹脂を用いたポリマーモルタル・コンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物について、不飽和ウレタンの化学構造と得られる硬化物との関係を研究した結果、該不飽和ウレタンとしてイソシアネート基を2～4個有するポリイソシアネートと特定の（メタ）アクリルエステルモノオールとから得られるものを用いるのが正しく好適であることを見出した。

【0006】すなわち本発明は、結合材、無機粉状充填材及び骨材を含有して成るポリマーモルタル・コンクリート組成物であって、該結合材が下記の式1で示される不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなり且つ該不飽和ウレタン／該ビニル単量体＝90／10～10／90（重量比）の割合からなる重合性液状樹脂であり、該無機粉状充填材及び該骨材がその合計量として該結合材100重量部当たり300～1150重量部の割合で含有されて成るものであることを特徴とするポリマーモルタル・コンクリート組成物並びにこれらを硬化して得られる硬化物に係る。

【0007】

【式1】



【0008】【式1において、

X：ポリイソシアネートからイソシアネート基を除いた残基

Y：3価のアルコールから水酸基を除いた残基

A<sup>1</sup>：炭素数2～6のアルキレン基

A<sup>2</sup>：炭素数2～4のアルキレン基

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>：H又はCH<sub>3</sub>

p, q, r：p, rは同時に0とはならない0～2の整数であり、qは1～3の整数であって、且つ2 ≤ p + q + r ≤ 4を満足するもの

m：2～5の整数

【0009】式1で示される不飽和ウレタンは、後述す

5

るような(メタ)アクリルエステルモノオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン化物である。

【0010】上記(メタ)アクリルエステルモノオールには、(メタ)アクリル酸とアルカントリオールとから誘導されるアルカントリオールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とアルカンジオールとから誘導されるアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸とポリエーテルジオールとから誘導されるポリエーテルジオールモノ(メタ)アクリレートが包含される。

【0011】アルカントリオールジ(メタ)アクリレートとしては、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1, 2, 6-ヘキサントリオールジ(メタ)アクリレート等の、アルカンの炭素数が3~6のアルカントリオールのジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0012】アルカンジオールモノ(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート等の、アルカンの炭素数が2~6のアルカンジオールのモノ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0013】ポリエーテルジオールモノ(メタ)アクリレートとしては、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の、炭素数が2~4のアルキレンオキサイドを2~5モル付加したポリエーテルジオールのモノ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0014】これらの(メタ)アクリルエステルモノオールと反応させるポリイソシアネートには、ジ~テトライソシアネートが包含される。かかるポリイソシアネートとしては、1) 各種のトリレンジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート又は芳香族基を有するジイソシアネート、2) ジメチレントリフェニルトライソシアネート、トリメチレンテトラフェニルトライソシアネート等のトリ又はテトライソシアネート、3) 分子中にイソシアネート基を平均2~4個有するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネートのうちでは、イソシアネート基を平均2.5~3個有するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを用いるのが有利である。

【0015】本発明で用いる不飽和ウレタンにおいて、ポリイソシアネートと反応させる(メタ)アクリルエステルモノオールの選択事例には、1) アルカンジオール

6

モノ(メタ)アクリレートとトリオールジ(メタ)アクリレートとの併用例、2) アルカンジオールモノ(メタ)アクリレートとポリエーテルジオールモノ(メタ)アクリレートとの併用例、3) アルカンジオール(メタ)アクリレートとトリオールジ(メタ)アクリレートとポリエーテルジオールモノ(メタ)アクリレートとの併用例が包含される。

【0016】本発明で用いる不飽和ウレタンにおいて、分子中に含まれる(メタ)アクリロキシ基の総数は2から最大6までを含み得るが、2~4とするのが好ましく、また2種以上の不飽和ウレタンを用いる場合には、(メタ)アクリロキシ基の総数を平均2.5~3.5とするのが好ましい。かかる不飽和ウレタンを得るためには、その合成に用いるポリイソシアネートのイソシアネート基の数及び(メタ)アクリルエステルモノオールの種類を適宜に選択する。

【0017】不飽和ウレタンを合成する際のポリイソシアネート/(メタ)アクリルエステルモノオールの反応割合は、官能基モル比(NCO/OH)で1/1となるようにするのが好ましいが、1/0.95~0.95/1の範囲で変動しても特に支障はない。通常、不飽和ウレタンの合成では、(メタ)アクリルエステルモノオールに不活性溶媒を加え、更に触媒、例えばジ-n-ブチル錫ジラウレートを加えて、温度を50~80℃に保持しつつポリイソシアネートを徐々に加える方法が採用される。この場合、不活性溶媒として(メタ)アクリル酸メチルやスチレン等のビニル単量体を用いることもできる。

【0018】本発明で用いる、不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体としては、1) メチルメタクリレート、2) エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート等の、アルカンの炭素数が2~6のアルカンジオールジ(メタ)アクリレート、3) グリセリントリメタクリレート、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の、アルカンの炭素数が3~6のアルカントリオールジ(メタ)アクリレート、4) スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル芳香族炭化水素等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を適宜に用いることができるが、得られる硬化物の物性から見てメチルメタクリレート、スチレン、又はこれらの混合物を用いるのが好ましい。

【0019】本発明で用いる結合材は、式1で示される不飽和ウレタン及び該不飽和ウレタンと共重合可能なビニル単量体からなり、且つ該不飽和ウレタン/該ビニル単量体=90/10~10/90(重量比)の割合からなるものであるが、該不飽和ウレタン/該ビニル単量体

7

=30/70~70/30 (重量比) の割合からなるものが好ましい。

【0020】本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物は無機粉状充填材を含有するものである。かかる無機粉状充填材としては、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、水酸化アルミニウム等が挙げられる。本発明は無機粉状充填材の粒子径、形状、粒度分布等を特に制限するものではないが、平均粒子径が通常0.1μm以上のものを用い、好ましくは1~100μmのものを用いる。

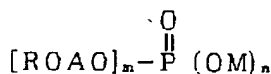
【0021】本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物は骨材を含有するものである。かかる骨材としては、ケイ砂、川砂、山砂、ガラスビーズ等の細骨材、川砂利、碎石等の粗骨材が挙げられる。無機粉状充填材及び骨材の全含有量は、その種類や粒径、これらを用いて調製されるポリマーモルタル・コンクリート組成物の硬化方法、得られる硬化物に望まれる物性等にもよるが、結合材100重量部当たり300~1150重量部とする。

【0022】本発明は結合材に対する無機粉状充填材の含有割合を特に制限するものではないが、無機粉状充填材の割合として通常、無機粉状充填材/結合材=1/3~3/1 (重量比) とするのが好ましく、1/2~2/1 (重量比) とするのが更に好ましい。

【0023】本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物においても、無機粉状充填材や骨材の含有割合を高くすると、必然的に粘性が高くなり、流動性が低下してくる。調製されるポリマーモルタル・コンクリート組成物の流動性を高く保持して、施工性や作業性を向上するために、粘度低下剤として下記の式2で示されるアニオン性高分子界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0024】

【式2】



【式2において、

R：炭素数1~6のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基及び炭素数1~4のアルキル基で置換されたフェニル基から選ばれる炭化水素基

A：オキシアルキレン単位の繰り返し数が5~100のポリエーテルジオールから水酸基を除いた残基であって、該オキシアルキレン単位がオキシプロピレン単位のみ又は50モル%以上のオキシプロピレン単位と50モル%以下のオキシエチレン単位との双方からなるものである残基

M：H又は1価の塩基

m, n：1又は2であって、且つm+n=3を満足するもの]

【0025】式2において、Aはポリエーテルジオール

8

から水酸基を除いた残基 (以下ジオール残基という) である。この場合のポリエーテルジオールは、オキシアルキレン単位の繰り返し数が5~100の、好ましくは15~60のポリエーテルジオールであって、該オキシアルキレン単位がオキシプロピレン単位のみ又は50モル%以上のオキシプロピレン単位と50モル%以下のオキシエチレン単位との双方からなるものである。

【0026】ポリエーテルジオールの片末端を封鎖する炭化水素基としては、1) メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基、2) シクロヘキシル基、3) フェニル基、4) メチルフェニル基、イソブチルフェニル基等の炭素数1~4のアルキル基で置換されたフェニル基が挙げられる。これらのうちでは、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。

【0027】炭化水素基で片末端を封鎖したポリエーテルジオールの製造方法として公知の方法が適用できる。これには例えば、アルコール又はフェノール1モルに対し塩基性触媒存在下に所定モル数の1, 2-アルキレンオキサイドを逐次付加反応させて、アルキル基又はフェニル基で片末端を封鎖したポリオキシアルキレンジオールを得る方法がある。

【0028】式2で示されるアニオン性高分子界面活性剤はリン酸エステルであり、これには1) 片末端を封鎖したポリエーテルジオール1モルがリン酸とエステル結合した酸性リン酸モノエステル、2) 片末端を封鎖したポリエーテルジオール2モルがリン酸とエステル結合した酸性リン酸ジエステル、3) これらの酸性リン酸エステルを塩基性化合物で中和して得られるリン酸エステル塩が包含される。かかるリン酸エステルの製造方法としては公知の方法が適用できる。これには例えば、1) 片末端を封鎖したポリエーテルジオール2モルと水1モルと五酸化リン1モルとを反応させて酸性リン酸モノエステル2モルを得る方法、2) 片末端を封鎖したポリエーテルジオール3モルと五酸化リン1モルとを反応させて酸性リン酸モノエステル1モルと酸性リン酸ジエステル1モルとを得る方法、3) 片末端を封鎖したポリエーテルジオール2モルとオキシ塩化リン1モルとを反応させ、次いで加水分解して酸性リン酸ジエステル1モルを得る方法等がある。またリン酸エステル塩はかかる酸性リン酸モノエステルや酸性リン酸ジエステルを塩基性化合物で中和することにより得られる。中和に用いる塩基性化合物には、1) 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の無機塩基性化合物、2) アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アルキルアミン、第四級アンモニウムハイドロオキサイド、ホスホニウムハイドロオキサイド等の有機塩基性化合物が挙げられる。これらのリン酸エステルのうちでは、酸性リン酸エステルが好ましく、なかでもとりわけ、酸性リン酸モノエステルが70

モル%以上で酸性リン酸ジエステルが30モル%以下の割合からなるものが好ましい。

【0029】本発明において、粘度低下剤の含有割合は、無機粉状充填材及び骨材の合計量100重量部当たり0.001～5重量部となるようにするが、0.005～2重量部となるようにするのが好ましい。かかる粘度低下剤は、無機粉状充填材及び骨材の合計量に対する該結合材の割合が15重量%以下、更には10重量%以下の低割合で結合材を含有するポリマーモルタル・コン

10  
クリート組成物に適用する場合に特に有効である。  
【0030】本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物は、硬化にともなう収縮を防止し、寸法精度の高い硬化物を得る目的で、硬化収縮低減剤として熱可塑性高分子を用いるのが好ましい。かかる熱可塑性高分子としては、1) メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等を重合して得られるポリアルキル(メタ)アクリレート、2) ポリネオペンチルアジペート、ポリプロピレンアジペート、ポリε-カプロラクトン等の飽和脂肪族ポリエステル、3) ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体等の、ビニル芳香族炭化水素重合体及びビニル芳香族炭化水素を単量体成分とするビニル共重合体が挙げられる。

【0031】硬化収縮低減剤として用いる熱可塑性高分子としては、結合材として用いる重合性液状樹脂に対して相溶性を有し、且つガラス転移温度が80℃以下のものが好ましく、なかでもアルキル基の炭素数が1～8のポリアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、アルキル基の炭素数が2～6のポリアルキルメタクリレートが  
30  
更に好ましい。本発明は硬化収縮低減剤として用いる熱可塑性高分子の含有割合を特に制限するものではないが、該熱可塑性高分子は結合材100重量部当たり通常1～50重量部となるようにし、好ましくは3～15重量部となるようにする。

【0032】本発明において、無機粉状充填材として水酸化アルミニウムを結合材100重量部に対して100～300重量部、好ましくは200～300重量部の割合で用いると、得られる硬化物に優れた難燃性を付与することができ、更に無機繊維や金属繊維等の補強用繊維  
40  
を用いると、得られる硬化物に火災によるクラックの発生や変形等を防止する耐熱形状保持性を付与することができる。かかる補強用繊維としては、1) ガラス繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、チタン酸繊維等の無機繊維、2) スチール、アルミニウム、銅等の金属繊維が挙げられる。かかる補強用繊維はポリマーモルタル・コンクリート組成物中で1～20容量%の割合となるように用いる。

【0033】更に加えて難燃剤を用いると、得られる硬化物に特に優れた難燃性を付与することができる。かか  
50

る難燃剤としては、リン化合物を用いるのが好ましく、具体的には赤リンが挙げられる。難燃剤として用いるリン化合物は、リン原子として結合材100重量部当たり1～50重量部の割合となるように用いるが、10～50重量部の割合となるように用いるのが好ましい。

【0034】得られる硬化物に難燃性を付与する上で好ましい実施態様は、結合材100重量部当たり、無機粉状充填材として水酸化アルミニウムを200～300重量部の割合で、又はリン化合物をリン原子として10～50重量部の割合で含有させ、これに補強用繊維として無機繊維や金属繊維をポリマーモルタル・コンクリート組成物中に5～20容量%の割合となるよう含有させた場合である。かかる硬化物を得るためのポリマーモルタル・コンクリート組成物は粘度が高く、施工性が悪くなるので、これを改善するために粘度低下剤として前述したようなアニオン性高分子界面活性剤を含有させるのが好ましく、それによって施工性の優れた難燃性のポリマーモルタル・コンクリート組成物を得ることができる。

【0035】本発明の硬化物は以上説明したようなポリマーモルタル・コンクリート組成物を硬化剤の存在下に硬化して得られるものである。本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物の調製には、重合性液状樹脂を含有するポリマーモルタル・コンクリート組成物について提供されている公知の処方が適用できる。またその硬化方法もポリマーモルタル・コンクリート組成物について提供されている公知の処方を適用することができる。例えば各種の硬化剤及び硬化促進剤を用いてラジカル重合させることができるのである。

【0036】かかる硬化剤としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ジ-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等が挙げられ、これらは1種又は2種以上の混合系で使用され得る。また硬化促進剤としては、ナフテン酸コバルト、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルアニリン等の第3級アミンが挙げられる。硬化剤の使用割合は、硬化温度によっても異なるが、結合材に対し、通常0.1～5重量%である。またポリマーモルタル・コンクリート組成物を常温下で硬化する場合には、常温における結合材の可使時間が通常20～60分となるように硬化剤及び硬化促進剤の種類やその使用量を決定することが好ましい。

【0037】本発明のポリマーモルタル・コンクリート組成物は、プレキャスト製品の製造や床塗、舗装等の施工に適用することができる。以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例等において、別に記載しない限り、部は重量部、%は重量%である。

【0038】

【実施例】

試験区分1 (不飽和ウレタンの合成及び重合性液状樹脂の調製)

不飽和ウレタンaの合成及び重合性液状樹脂Aの調製

メチルメタクリレート544部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート260部(2.0モル)、ジエチレングリコールモノメタクリレート174部(1.0モル)及びジ-n-ブチル錫ジラウレート2部をとり、50℃に保持して攪拌し、更にポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(1分子中に平均3個のイソシアネート基を含む)382部(1.0モル)を40分かけて滴下した。この際に反応熱がでるが、反応温度を60℃以下に保った。その後60℃で1時間保持して合成を終了した。不飽和ウレタンaを60%含む重合性液状樹脂Aを得た。得られた重合性液状樹脂Aを20℃で24時間放置したが、不飽和ウレタンaの析出は認められなかった。

【0039】不飽和ウレタンa及び重合性液状樹脂Aの場合と同様にして、不飽和ウレタンb又はcをそれぞれ60%含む重合性液状樹脂B及びCを、また不飽和ウレタンd又はeをそれぞれ55%含む重合性液状樹脂D及びEを得た。得られた重合性液状樹脂B～Eを20℃で24時間放置したが、不飽和ウレタンb～eの析出は認められなかった。

\*められなかった。

【0040】不飽和ウレタンr-1の合成及び重合性液状樹脂R-1の調製

2-ヒドロキシエチルメタクリレート390部(3.0モル)、メチルメタクリレート515部、ジ-n-ブチル錫ジラウレート3部及びポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(1分子中に平均3個のイソシアネート基を含む)382部(1.0モル)を用い、不飽和ウレタンa及び重合性液状樹脂Aの場合と同様にして、不飽和ウレタンr-1を60%含む重合性液状樹脂R-1を得た。得られた重合性液状樹脂R-1を20℃で24時間放置ところ、不飽和ウレタンr-1の析出物が多量に発生した。

【0041】不飽和ウレタンr-1及び重合性液状樹脂R-1の場合と同様にして、不飽和ウレタンr-2を60%含む重合性液状樹脂R-2を得た。得られた重合性液状樹脂R-2を20℃で1時間放置ところ、不飽和ウレタンr-2の析出物が多量に発生した。

【0042】重合性液状樹脂A～R-2の調製に使用したポリイソシアネート、(メタ)アクリルエステルモノオール及びビニル単量体の種類並びにこれらの使用量を表1にまとめて示した。

【0043】

【表1】

重合性 液状樹脂 の種類	ポリイソシア ネート	(メタ)アクリルエステルモノオール								ビニル単量体 の種類	不飽和ウレタン の分子中に含ま れる(メタ)アク リロキシ基の数
		* 1		* 2		* 3					
		種 類	使用量	種 類	使用量	種 類	使用量	種 類	使用量		
A	PMI-3	382 (1.0)	HEMA (2.0)	DEMA (1.0)	174	-	-	MMA	544	3	
B	PMI-3	382 (1.0)	HEMA (1.5)	DEMA (1.5)	303	-	-	MMA	587	3	
C	PMI-3	382 (1.0)	HEMA (1.0)	DPMA (1.0)	202	GDM (1.0)	228	MMA	628	4	
D	PMI-2.5	316 (1.0)	HPMA (1.5)	-	-	GDM (1.0)	228	MMA ST	507 115	3.5	
E	MPI	250 (1.0)	HEMA (1.0)	-	-	GDM (1.0)	228	MMA TPMA	447 50	3	
R-1	PMI-3	382 (1.0)	HEMA (3.0)	-	-	-	-	MMA	515	3	
R-2	MPI	250 (1.0)	HEMA (2.0)	-	-	-	-	MMA	340	2	

【0044】表1において、

表中の使用量の数値：上段は部、下段( )はモル

\*1：アルカンジオールモノ(メタ)アクリレート

\*2：ポリエーテルジオールモノ(メタ)アクリレート

\*3：トリオールジ(メタ)アクリレート

PMI-3：ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネ

ート(NCO基3個)

PMI-2.5：ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(NCO基平均2.5個)

MPI：メチレンビスフェニルイソシアネート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HPMA：2-ヒドロキシプロピルメタクリレート

DEMA: ジエチルグリコールモノメタクリレート  
 DPMA: ジプロピレングリコールモノメタクリレート  
 GDM: グリセリンジメタクリレート  
 MMA: メチルメタクリレート  
 ST: スチレン  
 TPMA: トリメチロールプロパントリメタクリレート  
 【0045】試験区分2 (ポリマーモルタル組成物の調製及びその評価)

ポリマーモルタル組成物の調製

JIS A1181 (ポリマーレジンコンクリートの強度試験用供試体の作り方) に準じて結合材/充填材/骨材を100/200/500 (各重量部) とした表2に示す内容のポリマーモルタル組成物と、結合材/充填材/骨材を100/200/800 (各重量部) とした表3に示す内容のポリマーモルタル組成物とを調製した。ここに用いた各材料は下記の通りである。尚、スランブ及びスランブフロー測定用には、硬化剤及び硬化促進剤を含まないものを調製した。

【0046】使用材料

結合材: 表2及び表3に示したものを使用した

充填材: 重質炭酸カルシウム (粒径2.5 $\mu$ m以下、比重2.70、含水率0.1%以下) を使用した

骨材: 細骨材として、4号ケイ砂 (粒径0.70~1. \*

\*17mm、比重2.51、含水率0.1%以下) 及び7号ケイ砂 (粒径0.05~0.21mm、比重2.51、含水率0.1%以下) の等量混合物 (重量比) を使用した  
 粘度低下剤: 表2及び表3に示したものを使用した  
 硬化収縮低減剤: 表3に示したものを使用した  
 硬化剤: 表2及び表3に示したものを使用した  
 硬化促進剤: 表2及び表3に示したものを使用した  
 尚、硬化剤と硬化促進剤の使用量は、20℃における結合材の可使用時間 [JIS K6833 (接着剤の一般試験方法) による] が35 $\pm$ 5分となるように設定したものである。

【0047】スランブ及びスランブフロー試験

JIS A1173 (ポリマーセメントモルタルのスランブ試験方法) に準じてスランブ試験を行なった。尚、平板として、裏面に目盛り付きテープを張り付けたガラス板 [JIS R3202 (フロート、みがき板) に規定するもの] を用いた。スランブ試験時、スランブコーンを引き上げてから流れが停止した時点でのスランブを測定した。また同時点での底部の広がりガラス板上で読み取り、スランブフローとした。試験結果を表2及び表3に示した。

【0048】

【表2】

区 分	結合材		粘度低下剤		硬化剤		硬化促進剤		スランブ (cm)	スランブ フロー (cm)
	種 類	種 類	種 類	使用量	種 類	使用量	種 類	使用量		
実施例	1	A	—	—	BPO	0.25	DNT	0.25	5	12
	2	C	—	—	BPO	0.25	DNT	0.25	5	12
	3	E	—	—	BPO	0.25	DNT	0.25	7	13
	4	A	P-1	0.02	BPO	0.25	DNT	0.25	13	24
	5	C	P-1	0.02	BPO	0.25	DNT	0.25	13	23
	6	E	P-1	0.02	BPO	0.25	DNT	0.25	14	26
	7	A	P-2	0.02	BPO	0.25	DNT	0.25	12	20
	8	A	P-3	0.02	BPO	0.25	DNT	0.25	10	18
比較例	1	R-1	—	—	BPO	0.25	DNT	0.25	4	17*5
	2	R-2	—	—	BPO	0.25	DNT	0.25	6	19*5
	3	R-3	—	—	*4	0.50	NaCo	0.50	0	10
	4	R-4	—	—	BPO	0.25	DNT	0.25	5	13

【0049】

【表3】



15

16

区 分	結合材		粘度低下剤		硬化収縮 低減剤		硬化剤		硬化促進剤		スラ ンプ (cm)	スラン プ フロー (cm)
	種 類	種 類	種 類	使用量	種 類	使用量	種 類	使用量	種 類	使用量		
実施例 9	B	P-1	0.05	S-1	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25		9	14
10	D	P-1	0.05	S-1	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25		12	17
11	D	P-2	0.05	S-2	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25		9	15
12	E	P-1	0.05	S-1	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25		11	16
13	E	P-3	0.05	S-2	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25		9	15
比較例 5	R-1	—	—	—	—	BPO	0.25	DMT	0.25		0	10
6	R-2	—	—	—	—	BPO	0.25	DMT	0.25		0	10
7	R-3	—	—	—	—	*4	0.50	NaCo	0.25		0	10
8	R-3	—	—	S-1	7.5	*4	0.50	NaCo	0.25		*6	*6

【0050】表2及び表3において、

使用量の数値：部

A～E、R-1、R-2：試験区分1で調製したもの  
尚、R-1及びR-2は析出物のあるものをよくかきま  
ぜて使用した

R-3：オルソフタル酸系不飽和ポリエステル/スチレ  
ン=50/50（重量比）の不飽和ポリエステル樹脂

R-4：トリメチロールプロパンジメタクリレート60  
部をメチルメタクリレート40部に混合溶解した重合性  
液状樹脂

P-1：ブトキシポリオキシプロピレン（16モル）/  
ポリオキシエチレン（9モル）グリコール酸性リン酸エ  
ステル（モノエステル/ジエステル=90/10（モル  
比））

P-2：メトキシポリオキシプロピレン（30モル）グ  
リコール酸性リン酸エステル（モノエステル/ジエステ  
ル=75/25（モル比））

P-3：フェノキシポリオキシプロピレン（50モル）  
グリコールリン酸エステルジエタノールアミン塩（モノ  
エステル/ジエステル=55/45（モル比））

S-1：ポリイソブチルメタクリレート（数平均分子量  
50000）

S-2：ポリエチルアクリレート（数平均分子量450  
00）

BPO：ジベンゾイルパーオキサイド

\*4：メチルエチルケトンパーオキサイド

DMT：N、N-ジメチル- $\rho$ -トルイジン

NaCo：ナフテン酸コバルト

\*5：結合材が分離してブリージングを生じた

\*6：粘度が高く、均一に混練ができないため、評価用  
の試料の調製ができなかった

【0051】試験区分3（モルタル硬化物の作製及びそ  
の強度評価等）

供試体の作製

試験区分2で調製した表2及び表3のポリマーモルタル  
組成物をJIS A1181にしたがって、寸法40×  
40×160mmに成形し、20℃×50%RHで28日  
乾燥養生したもの並びに20℃×50%RHで1日乾燥  
養生後、70℃×15時間加熱養生したものを供試体と  
した。

【0052】試験方法

圧縮強度

曲げ強度試験を行なったのはりの折片を用い、JIS A  
1183（のはりの折片によるポリエステルレジンコンク  
リートの圧縮強度試験方法）にしたがって行なった

曲げ強度

JIS A1184（ポリエステルレジンコンクリートの  
曲げ強度試験方法）の二等分点载荷法にしたがって行  
なった

試験結果を表4及び表5に示した。

【0053】また試験区分2で調製した表3のポリマー  
モルタル組成物をJIS A1129（モルタル及びコン  
クリートの長さ変化試験方法）にしたがって硬化時の  
長さ変化率を測定した。試験結果を表5に示した。

【0054】

【表4】

区 分	圧縮強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )		曲げ強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	
	乾燥養生のみ	乾燥養生後 加熱養生	乾燥養生のみ	乾燥養生後 加熱養生
実施例 1	640	709	141	159
2	746	850	160	182
3	815	875	181	196
4	633	721	138	154
5	758	854	163	178
6	812	870	184	190
7	681	700	139	152
8	616	694	133	148
比較例 1	455	774	97	150
2	422	686	83	141
3	600	684	140	152
4	774	796	148	155

【0055】

\* \* 【表5】

区 分	圧縮強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )		曲げ強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )		長さ変化率 (%)
	乾燥養生のみ	乾燥養生後 加熱養生	乾燥養生のみ	乾燥養生後 加熱養生	
実施例 9	452	464	132	147	-0.01
10	531	540	149	155	0.00
11	560	586	152	157	-0.01
12	554	590	150	153	0.00
13	548	581	146	149	-0.02
比較例 5	280	429	75	133	-0.60
6	240	389	73	113	-0.62
7	390	410	115	127	-0.55
8	*7	*7	*7	*7	*7

【0056】表5において、

\* 7 : ポリマーモルタル組成物が不均質のものであったため、硬化物の作製をしなかった  
尚、長さ変化率においてマイナスは収縮を示す

【0057】試験区分4 (ポリマーモルタル硬化物の耐水性評価)

試験区分3で得られた表4のポリマーモルタル硬化物を供試体として下記の試験方法で耐水性を評価した。

試験方法

20℃の水中で28日間浸漬した供試体について重量、圧縮強度及び曲げ強度を測定し、浸漬前の供試体につい

ての各々の測定値から下記により吸水率及び強度比を算出した。

吸水率 (%) = (浸漬による重量増加量 / 浸漬前の供試体の重量) × 100

圧縮又は曲げ強度比 (%) = (浸漬後の供試体の圧縮又は曲げ強度 / 浸漬前の供試体の圧縮又は曲げ強度) × 100

40 試験結果を表6に示した。

【0058】

【表6】

区 分	吸水率(%)		圧縮強度比(%)		曲げ強度比(%)	
	乾燥養生のみ	乾燥養生後加熱養生	乾燥養生のみ	乾燥養生後加熱養生	乾燥養生のみ	乾燥養生後加熱養生
実施例 1	0.44	0.43	99	100	118	114
2	0.40	0.41	100	100	110	107
3	0.40	0.41	100	101	115	110
4	0.46	0.46	101	101	105	103
5	0.41	0.41	100	101	107	102
6	0.43	0.43	100	101	108	104
7	0.45	0.42	100	100	106	102
8	0.44	0.42	101	101	107	103
比較例 1	0.54	0.45	83	100	95	101
2	0.53	0.44	87	99	97	100
3	0.49	0.45	96	95	97	95
4	0.87	0.81	88	85	91	87

【0059】試験区分5（ポリマーモルタル組成物の調製、その硬化物の作製及びその評価）

ポリマーモルタル組成物の調製

JIS A1181に準じて表7に示す内容のポリマーモルタル組成物を調製した。ここに用いた各材料は下記の通りである。

【0060】使用材料

結合材：表7に示したものを使用した

充填材：表7に示したものを使用した

骨材：試験区分2で用いたものと同じ4号ケイ砂及び7号ケイ砂の等量混合物（重量比）を使用した

難燃剤：赤リンを使用した

補強用繊維：鋼繊維 {0.5×0.5×30mm、比重（20℃）7.8、降伏点19.0Kg/mm<sup>2</sup>、引張り強度32.0Kg/mm<sup>2</sup>}を使用した

【0061】ポリマーモルタル組成物の混練性及び充填性の評価

\*調製したポリマーモルタル組成物の混練性及び型枠への充填性の難易を定性的に評価した。結果を表8に示した。

【0062】硬化物の作製

JIS A1181に準じて各ポリマーモルタル組成物を寸法220×220×15mmに成形した後、20℃×50%RHで24時間乾燥養生、次いで70℃で15時間加熱養生を行ない、各処方について3枚ずつ硬化物を作製し、これらを供試体として下記の難燃性試験に供した。

【0063】難燃性試験

建設省告示第1231号・JIS A1321（建築物の内装材料及び工法の難燃性試験方法）に規定される難燃3級の表面試験を行なった。結果を表9に示した。尚、結果はいずれも3回の試験の平均である。

【0064】

【表7】

区 分	結合材	充填材	骨材	粘度低下剤	難燃剤	補強用繊維	硬化剤	硬化促進剤					
	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量	種類	使用量					
実施例 14	A	100	F-1	200	367	—	—	15	5.0	BPO	0.25	DMT	0.25
15	E	100	F-1	200	367	P-1	6	20	5.0	BPO	0.25	DMT	0.25
16	E	100	F-1	200	367	P-2	10	20	7.5	BPO	0.25	DMT	0.25
比較例 9	R-3	100	F-2	200	367	—	—	20	3.0	*4	0.50	CoOc	0.50
10	R-3	100	F-1	200	367	—	—	20	7.5	*4	0.50	CoOc	0.50

【0065】表7において、

使用量：部、但し補強用繊維の場合は容量%

A, E, R-3：試験区分1で調製したもの

F-1：水酸化アルミニウム {平均粒径2.0μm、比重（20℃）2.45、含水率0.1%以下}

F-2：重質炭酸カルシウム {平均粒径2.5μm以

下、比重（20℃）2.70、含水率0.1%以下}

CoOc：オクテン酸コバルト

A, E, R-3, P-1, P-2, BPO, \*4, DMT：表2, 3で示したものと同一

【0066】

【表8】

区 分	実施例14	実施例15	実施例16	比較例 9	比較例10
混練性及び 充填性	容易	容易	容易	困難	極めて 困難

【0067】

\* \* 【表9】

区 分	実施例14	実施例15	実施例16	比較例 9	比較例10	難燃3級 判定基準
排気温度 及び発煙 量 曲 線	超えない	超えない	超えない	超えない	超えない	3分以内に 標準曲線を 超えない
温度時間 面 積 (℃×分)	0	0	0	0	0	350以下
発煙係数	0	0	0	2	0	120以下
残炭時間 (秒)	9	6	3	12	7	30以下
溶 融	なし	なし	なし	なし	なし	なし
亀裂の中 (mm)	0.1	0.1	<0.1	2.0	0.1~1.8	全厚の1/10 (1.5mm)以下
難燃3級 判 定	合格	合格	合格	不合格	合格～ 不合格	—

【0068】表9において、  
比較例10の亀裂の中：試験結果のバラツキが大きいため、最小値～最大値で示した

【0069】

【発明の効果】既に明らかなように、以上説明した本発明には、常温で固化物や沈殿物の生じない、安定性の優

れた重合性液状樹脂を結合材として含有する作業性や施工性の優れたポリマーモルタル・コンクリート組成物が得られ、また該ポリマーモルタル・コンクリート組成物を硬化させることにより耐水性に優れた硬化物が得られるという効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 尾▲崎▼ 龍彦  
愛知県西尾市永楽町6丁目74番地

(72)発明者 小玉 淳司  
愛知県岡崎市羽根町字陣場67番地